

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-113655

(P2001-113655A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 27/32
5/18

識別記号

F I

B 3 2 B 27/32
5/18

テ-マ-ト* (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-242105 (P2000-242105)

(22) 出願日 平成12年8月10日 (2000. 8. 10)

(31) 優先権主張番号 特願平11-228610

(32) 優先日 平成11年8月12日 (1999. 8. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 野殿 光紀

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 黒田 竜磨

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 北山 威夫

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

(54) 【発明の名称】 積層発泡体

(57) 【要約】

【課題】 発泡体層とガスバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、ガスバリア性樹脂層が極端に薄くなり、或いは破壊されることのない積層発泡体を提供すること。

【解決手段】 少なくとも1層のポリオレフィン発泡層とガスバリア性樹脂層とを備え、前記ガスバリア性樹脂層は、厚みが10~200 μ m、厚み分布Tmax/Tminが少なくとも25cm²の範囲において1.0~1.2である積層発泡体とする。ポリオレフィン発泡層を有するポリオレフィン発泡シートとガスバリア性樹脂層を有するガスバリア性樹脂フィルムとが熱融着により積層されてなるものが好ましい。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層のポリオレフィン発泡層と少なくとも1層のガスバリア性樹脂層とを備えた積層発泡体であって、

前記ガスバリア性樹脂層は、厚みが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が少なくとも 25 cm^2 の範囲にて $1.0 \sim 1.2$ である積層発泡体。

【請求項2】 ポリオレフィン発泡層を有するポリオレフィン発泡シートとガスバリア性樹脂層を有するガスバリア性樹脂フィルムとが熱融着により積層されてなる請求項1に記載の積層発泡体。

【請求項3】 さらに少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂の非発泡層を備えた請求項1又は2に記載の積層発泡体。

【請求項4】 非発泡層を構成する前記ポリオレフィン系樹脂が、長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂である請求項3に記載の積層発泡体。

【請求項5】 前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂は、分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を充たすものである請求項4に記載の積層発泡体。

【請求項6】 炭素数3～4の低分子量有機化合物の含有量が 10000 ppm 以下である、請求項1～5のいずれかに記載の積層発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体に関するものであり、具体的には食品容器等のガスバリア性、断熱性、軽量性等が要求される容器もしくは当該容器を製造するに適したシートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来のガスバリア性樹脂層を有する発泡シートとしては、発泡体シート形成材料とガスバリア性樹脂層形成材料を、それぞれ別個の押出機を使用し、1個の押出ダイスにより共押出する方法により製造されたものが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の技術によれば、ガスバリア性樹脂層のみの厚みの調整が困難であり、そのためガスバリア性樹脂層の厚みの変動が大きく、得られた積層発泡体を真空成形して食品容器等を製作するとガスバリア性樹脂層の極端に薄い部分ないしはガスバリア性樹脂層が破壊されて存在しない部分が発生し、食品保存において品質の劣化が発生する場合がある。

【0004】本発明の目的は、発泡体層とガスバリア性樹脂層を有し、真空成形した際に、ガスバリア性樹脂層が極端に薄くなったり、或いは破壊されたりすることの

ない積層発泡体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1層のポリオレフィン発泡層と少なくとも1層のガスバリア性樹脂層とを備えた積層発泡体であって、前記ガスバリア性樹脂層は、厚みが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、厚み分布 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が少なくとも 25 cm^2 の範囲において $1.0 \sim 1.2$ であることを特徴とする。

【0006】上記の構成により、真空成形した際に、ガスバリア性樹脂層が極端に薄くなったり破壊されたりすることがない積層発泡体を得ることができる。

【0007】なお、 $T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ が $1.0 \sim 1.2$ となる測定範囲は 25 cm^2 以上であれば、広いほど均一性が高く、好ましい。

【0008】上述の積層発泡体は、ポリオレフィン発泡層を有するポリオレフィン発泡シートとガスバリア性樹脂層を有するガスバリア性樹脂フィルムとが、熱融着により積層されてなるものであることが好ましい。これにより、接着剤を使用して積層した場合と比較して有機溶剤の溶出のない積層発泡体が提供される。

【0009】上述の積層発泡体は、さらに少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂の非発泡層を備えたものであることが、真空成形性が良好となり、好適である。

【0010】ここに非発泡層とは、発泡倍率が 1.0 倍以上 1.5 倍以下、好ましくは $1.0 \sim 1.1$ 倍の層であり、発泡層の発泡倍率は、所望の断熱性等が充たされる限り、特に限定されるものではないが、好ましくは発泡倍率が $2.5 \sim 40$ 倍の層である。発泡倍率が 2.5 倍未満であれば発泡体としての特性、具体的には軽量性、断熱性等が十分ではなくなり、 40 倍を超えると製造が困難になると共に真空成形の際の破泡が抑制できなくなる。発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量、発泡体シート成形後の減圧加工等により調整可能である。

【0011】非発泡層を構成する前記ポリオレフィン系樹脂は、長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂であり、より好ましくは前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂は、分岐度指数 $[A]$ が $0.20 \leq [A] \leq 0.98$ を充たすものであることが、特に外観、真空成形性等の優れた積層発泡体を得られ、好適である。

【0012】特に、前記長鎖分岐ポリプロピレン又は長鎖分岐ポリオレフィン接着性樹脂の分岐度指数 $[A]$ は、 $0.30 \leq [A] \leq 0.90$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.40 \leq [A] \leq 0.80$ の範囲にあることが、製品の的外観、真空成形性等の観点より特に好ましい。

【0013】なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。
分岐度指数 $[A] = [\eta]_{\text{Br}} / [\eta]_{\text{Lin}}$
ここで、 $[\eta]_{\text{Br}}$ は分岐ポリプロピレンの固有粘度で

(3)

あり、 $[\eta]$ Linは重量平均分子量が実質的に同じである、主としてアイソタクチックの半結晶性直鎖状ポリプロピレンの固有粘度である。

【0014】固有粘度は極限粘度数としても知られており、その最も一般的な意味において、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は溶解されるポリマー分子の大きさと形に依存する。従って、非直鎖状ポリマーを実質的に同じ重量平均分子量の直鎖状ポリマーと比較する時、固有粘度は非直鎖状ポリマー分子のコンフィギュレーションを示す数値である。即ち、上記の固有粘度の比は非直鎖状ポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、分岐度指数とした。長鎖分岐ポリプロピレンないし長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の固有粘度の測定方法は、エリオット等〔J. App. Poly. Sci., 14, 2947-2963 (1970)〕に記載されている。本明細書中に於いて、各場合の固有粘度はテトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について135℃において測定したものである。

【0015】本発明の積層発泡体は、炭素数3～4の低分子量有機化合物の含有量が10000ppm以下、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは100ppm以下であることが、食品容器の製造用途に使用した場合に安全性に関連する問題を発生することがないために好適である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に使用する原料について説明する。発泡層を構成するポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単独重合体又はこれらの二種以上のモノマーを使用した共重合体、さらにはこれらのモノマーの少なくとも1種と他のモノマーとの共重合体があげられる。共重合体の例としては、エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体などが例示される。

【0017】ポリエチレン(PE)ないしはエチレンと他のモノマーの共重合体、即ちエチレン系樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等のエチレン- α -オレフィン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの、一種以上のビニルモノマーから誘導される繰り返し単位とエチレンから誘導される繰り返し単位とからなるエチレン系共重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0018】プロピレン- α -オレフィン共重合体としては、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体及びそれらの混合物が挙げられる。プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、プロピレ

ン- α -オレフィンランダム共重合体の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、オクテン-1等の炭素数2、4～10の α -オレフィンが挙げられる。

【0019】上記に例示されたポリオレフィンのなかでも、発泡体の均一性が高く、本発明の多層ポリオレフィン発泡シートとして真空成形性が特に優れたものが得られることから、(a)長鎖分岐ポリプロピレン(P_P)、(b)第1段階で固有粘度が5dl/g以上の結晶性PPを合成し、第2段階で固有粘度が3dl/g未満の結晶性PPを連続的に合成し、第1段階のPPが0.05～25wt%で、全体として固有粘度が3dl/g未満、Mw/Mnが10未満のポリプロピレン等が好適な原料として例示できる。上記(a)の市販品としてはPF814(モンテル社製)がある。

【0020】ポリオレフィン発泡層を構成するポリオレフィンは、1種類でもよく、2種以上の混合物であってもよい。またポリオレフィン発泡層は、本発明の効果が著しく損なわれない限り、熱可塑性エラストマーを含有してもよい。

【0021】発泡層を形成するために使用する発泡剤は、水、炭酸ガス等の不活性物質であることが好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレンを使用する場合は、炭酸ガスの使用が好適である。炭酸ガスを発泡剤として使用することによって、炭素数3～4の低分子量有機化合物の含有量が100ppm以下の積層発泡体を得ることが容易にできる。

【0022】非発泡層を形成する長鎖分岐ポリプロピレンは、上述のモンテル社製品が市販品として入手可能であり、好適に使用できる。非発泡層の厚さは、表面の平滑性、即ち外観が良好であれば特に限定されるものではないが、1 μ m以上であり、より好ましくは10 μ m以上、50 μ m以上であることがさらに好適である。厚みの上限値は、多層ポリオレフィン発泡シート全体の厚み、用途等に応じて適宜設定される。厚過ぎると発泡層の特性が十分発揮されなくなる。

【0023】また本発明において好適な非発泡層構成材料である長鎖分岐を有するポリオレフィン系接着性樹脂としては、1)不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる1種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体、2)不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体等が例示される。

【0024】前記1)不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる1種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体の例としては、エチレン-(メタ)

(4)

アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体金属架橋物、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が例示される。

【0025】また、前記2）不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体の例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体等が例示される。

【0026】非発泡層を構成するポリオレフィン系樹脂は、1種類でもよく、2種以上の混合物であってもよい。また非発泡層は、本発明の効果が著しく損なわれない限り、熱可塑性エラストマーを含有してもよい。

【0027】本発明の積層発泡体におけるガスバリア性樹脂層について説明する。ガスバリア性樹脂層は、厚さが10～200 μ mであり、好ましくは10～150 μ mであり、さらに好ましくは10～100 μ mである。

【0028】ガスバリア性樹脂層を形成する樹脂は、特に限定されるものではないが、具体例として以下のものがあげられる。

【0029】ポリビニルアルコールなどのポリビニルエステルケン化物；エチレンービニルアルコール共重合体等のエチレンービニルエステル共重合体ケン化物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリヒドロキシ安息香酸等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6, 6、メタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド、ジエチレントリアミンーアジピン酸共重合体及びその塩等のポリアミド系樹脂；アラミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリー2ーヒドロキシエチルアクリレート、ポリー2ーヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、エチレンーアクリル酸共重合体およびその塩などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のハロゲン含有樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアリレンスルフィド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、ポリアセタール樹脂等のエンジニアリングプラスチック樹脂などである。また、これらの樹脂をグラフト変性、架橋あるいは分子鎖末端を修飾して得られる、いわゆる変性樹脂も使用され得る。

【0030】本発明におけるガスバリア性樹脂層は、上述の樹脂ないしはその組成物を熔融状態からフィルム化

する方法、溶液を液膜としてこれを乾燥させて形成することができる。

【0031】樹脂ないしはその組成物を熔融状態からフィルム化する方法としては、Tダイ成形、インフレーション成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形などの通常の成形法において、共押出法、熔融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が例示され、限定されるものではない。これらの方法で得たフィルムに、一般的に行われる延伸加工、例えば一軸延伸、ゾーン延伸、フラット逐次延伸、フラット同時二軸延伸、チューブラー同時延伸を施すことも好適な態様である。

【0032】樹脂ないしはその組成物を溶剤に溶解し、得られた溶液を液膜としてこれを乾燥させて製造する製法によりフィルムを得るには、水などの媒体を含む樹脂ないしはその組成物を離型フィルムにコーティングして液膜とし、これを乾燥した後に剥離する方法等を使用することができる。

【0033】上記のコーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0034】本発明の積層発泡体を構成する樹脂には、適当な他の添加剤を配合することが好適である。このような添加剤の例としては、日本科学情報により出版されている「ポリマー添加剤の分離・分析技術 別冊」に記載されているような各種添加剤が使用でき、例えば酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防曇剤、防霧剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、核剤あるいは他の高分子化合物を挙げることができる。これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲内で配合することができる。

【0035】本発明の積層発泡シートの製造方法の例を、製造に好適な製造装置の例と共に図面に基づいて説明する。図1は本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置の例と、その装置を用いて積層発泡体を製造している状態を示したものである。この例では、発泡体層にポリプロピレンを使用し、発泡層の両面に非発泡層を有する多層ポリオレフィン発泡シートを共押出によりチューブ状（筒状）に形成し、これを2箇所にて長さ方向に連続的に切開し、2枚の多層ポリオレフィン発泡シートとし、それらの間にガスバリア性樹脂フィルムを供給して積層することにより、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体を得ている。この方法により得られる積層発泡体は、例えば、ガスバリア性樹脂フィルムとしてガスバリア性樹脂単層フィルムを使用した場合には、非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発

(5)

泡層／非発泡層の7層構造を有する。ガスバリア性樹脂フィルムとしてガスバリア性樹脂層と他の樹脂層とからなる多層フィルムを用いると、その多層フィルムの層構成を含む積層発泡体が得られる。例えば接着性樹脂層／ガスバリア性樹脂層／接着性樹脂層という3層構造のガスバリア性樹脂フィルムを用いると、得られる積層発泡体は、非発泡層／発泡層／非発泡層／接着性樹脂層／ガスバリア性樹脂層／接着性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層という構造を有するものとなる。

【0036】多層のガスバリア性樹脂フィルムは、上記3層構造に限定されるものではなく、無延伸ポリオレフィン樹脂層／接着性樹脂層／ガスバリア性樹脂層／接着性樹脂層のような構成であってもよい。

【0037】図1の製造装置1は、ポリプロピレン発泡層を押し出す第1押出機3、非発泡層を押し出す第2押出機5、押出ダイス7、マンドレル9、カッター30、ローラー32、ガスバリア性樹脂フィルム原反34、及び引取りローラー11を備えている。

【0038】第1押出機3には、発泡剤である炭酸ガスを供給するポンプ6が設けられている。ホッパーから第1押出機3のシリンダー内に投入されたポリプロピレン樹脂は、スクリュウにより押出ダイス7方向に送られつつ熔融される。炭酸ガスは十分に樹脂の熔融がされた時点で熔融樹脂に供給され、さらに均一に分散されて押出ダイス7に送り込まれる。第1押出機に公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機の改良が必要なく、好適な態様である。

【0039】非発泡層を構成するポリオレフィン樹脂は第2押出機5により熔融されて押出ダイス7（以下、単にダイという場合もある。）に送り込まれる。押出ダイス7は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、Tダイ、コートハンガーダイ等のフラットダイス、ストレート型ダイス、クロスヘッドダイ等のサーキュラーダイス等が例示される。

【0040】押出ダイス7からチューブ状で送り出された多層発泡シートは、マンドレル9により所定の直径のチューブ15に成形されることが好適である。所望サイズのマンドレルの使用により、所望の幅、厚みの発泡シートが容易に製造可能である。

【0041】マンドレル9を通過した両表面に非発泡層が形成された多層ポリプロピレン発泡シート15は、カッター30にてチューブの相対向する2箇所において切開され、ローラー32にて平坦な2枚のシート15、15とされる。2枚の多層ポリプロピレン発泡シート15の間には、バリア性樹脂フィルム原反34が配設され、巻き戻されたバリア性樹脂フィルム36は、2枚の多層ポリプロピレン発泡シート15の間に送り込まれ、引取りローラー11にて圧着されて（積層工程）積層発泡シートS1が形成される。ガスバリア性樹脂フィルム36

を、2枚の多層ポリプロピレン発泡シート15と積層する前に積層面を加熱する予熱工程を設けることは、好適な態様である。

【0042】図4は、図1に示した製造装置に使用した、本発明の実施に好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図である。

【0043】この例において使用したダイは、サーキュラーダイスである。ダイ7には、発泡層を形成する樹脂の流路23a、23bと、非発泡層を形成する樹脂の流路24、24a、24b、24c、24dが形成されている。

【0044】ダイ7の樹脂流路方向の源流側端部には第1押出機3のヘッド21が接続され、源流側側部には第2押出機5のヘッド22が接続されている。ヘッド21から供給された発泡層を形成する熔融樹脂は、まず流路23aに入り、ダイ出口方向に送られる。その途中でパスPを通過して分岐され、流路23bに送られる。

【0045】一方、非発泡層を形成する熔融樹脂は第2押出機5のヘッド22から供給され、流路24にて24a、24bに分割され、発泡層の両面を被覆するように流路23bの両面に接着するように供給され、25aにおいて複層化される。流路24a、24bに供給される熔融樹脂は、パスPに類似した分割流路（図示せず）を通して、流路23aの発泡層の両面を被覆するように24c、24dに供給され、25bにおいて複層化される。

【0046】25a、25bにおいて3層構造の円筒状となった熔融樹脂は、ダイ出口26から押し出される。この大気圧の開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【0047】図2は、本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置の他の例と、その装置を用いて積層発泡体を製造している状態を示したものである。この例では、図1において示した製造装置とガスバリア性樹脂フィルムの供給と積層位置において相違する。即ち、図1に示した装置と同じ構成の押出装置とマンドレル9を使用し、共押出によりチューブ状（筒状）に形成した多層ポリオレフィン発泡シートを2箇所にて長さ方向に連続的に切開して2枚の多層ポリオレフィン発泡シート15とし、該2枚の多層ポリオレフィン発泡シートを引取りローラー11にて積層して積層ポリオレフィン発泡シート50とする。そしてそのシートの流れの下流位置にガイドローラー41を介してガスバリア性樹脂フィルム36を原反（図示せず）から供給し、加圧ローラー42にて積層ポリオレフィン発泡シート50に積層することにより、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体S3を得ている。この方法により得られた積層発泡体S3は、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層の6層構造ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層の

(6)

7層構造を有する。

【0048】ガスバリア性樹脂層をさらに積層ポリオレフィン発泡シート50の反対面に積層し、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層という6層構造ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層という両面にガスバリア性樹脂層を有する8層構造の積層発泡体を得ることもできる。

【0049】図2においては、ガスバリア性樹脂フィルム36を積層するために、加圧ローラー42を設けた例を示したが、かかる加圧ローラー42を設けることなく、引取ローラー11にて多層ポリオレフィンシートの積層と引き取り、並びにガスバリア性樹脂フィルム36の積層を同時に行うことも装置の簡素化の観点より好ましい。

【0050】図3は、本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置の他の例と、その装置を用いて積層発泡体を製造している状態を示したものである。この例では、共押出によりチューブ状（筒状）に形成した多層ポリオレフィン発泡シートを1箇所にて長さ方向に連続的に切開して1枚の多層ポリオレフィン発泡シート15とし、その片面上に重ねるようにガスバリア性樹脂フィルムを原反（図示せず）からガイドローラー41を介して供給し、これらを引取ローラー11を使用して積層することにより、ガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体S2を得ている。この方法により得られた積層発泡体S2は、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層の4層構造を有する。尚、ここでは、多層ポリオレフィン発泡シートの片面のみにガスバリア性樹脂フィルムを積層する例を示したが、多層ポリオレフィン発泡シートの両面にガスバリア性樹脂フィルムを供給して積層することにより、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層という5層構造の積層発泡体を得ることもできる。

【0051】図5に示した製造装置は、第1押出機3、第2押出機5をそれぞれ1基と、フラットダイスである押出ダイス7を1基備えており、前記フラットダイス7には、互いに平行な2個の押出開口部7a、7bが設けられている。非発泡層構成材料は、発泡層構成材料の両面に供給されるようにパスPが形成されている。この装置を使用すると、共押出工程においては、ポリオレフィン発泡層構成材料とポリオレフィン非発泡層構成材料を、それぞれ前記押出開口部に供給して共押出することによって、非発泡層／発泡層の2層構造の多層ポリオレフィン発泡シート15が2枚形成され、積層工程においては、ガスバリア性樹脂フィルム36を原反34から前記2枚の多層ポリオレフィン発泡シート15の間に供給して積層することによって、積層発泡体S4が製造される。好ましくは非発泡層が外側になるように積層し、こ

の方法により得られる積層発泡体S4は、非発泡層／発泡層／ガスバリア性樹脂層／発泡層／非発泡層の5層構造を有する。

【0052】尚、図5に記載の装置において、発泡層構成材料を先ず2分割し、分割されたそれぞれの発泡層構成材料の両面に非発泡層構成材料を供給することができる構造のダイスを用いて共押出すると、非発泡層／発泡層／非発泡層の3層構造の多層ポリオレフィン発泡シートを2枚形成することができる。これらの多層発泡シートの間にガスバリア性樹脂フィルムを供給し、積層することにより、非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層の7層構造を有する積層発泡体を得ることができる。

【0053】図5に示した態様において、図2に例示した発泡積層シートS3を製造する場合と同様に、一旦2枚の多層ポリオレフィン発泡シート15を形成し、積層工程において、該2枚の多層ポリオレフィン発泡シート15を引取ローラー11にて積層し、その下流側において前記ガスバリア性樹脂フィルムを供給して加圧ローラーを使用して積層することにより、最外層にガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体を得ることも好ましい。この方法により得られた積層発泡体は、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層の4層構造ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／発泡層／非発泡層の5層構造を有する。上述のように加圧ローラーを設けることなく、引取ローラー11にて積層を行ってもよい。

【0054】尚、図5においては、2枚の多層ポリオレフィン発泡シートのうちの1枚の多層発泡シートの外面側からガスバリア性樹脂フィルムを積層する例を示したが、2枚の多層ポリオレフィン発泡シートのそれぞれの外側からガスバリア性樹脂フィルムを供給して積層することにより、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層という5層構造ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層という両面にガスバリア性樹脂層を有する6層構造の積層発泡体を得ることもできる。更には、発泡層構成材料を先ず2分割し、分割されたそれぞれの発泡層構成材料の両面に非発泡層構成材料を供給することができる構造のダイスを用いて共押出すると、非発泡層／発泡層／非発泡層の3層構造の多層ポリオレフィン発泡シートを2枚形成することができる。これら2枚の多層ポリオレフィン発泡シートにガスバリア性樹脂フィルムを積層すれば、ガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層という6層構造、ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層という7層構造の片面最外層にガスバリア性樹脂層を有する積層発泡体、あるいはガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層とい

(7)

う7層構造ないしガスバリア性樹脂層／非発泡層／発泡層／非発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層／ガスバリア性樹脂層の8層構造を有する両面最外層にガスバリア性樹脂層を備えた積層発泡体を得ることができる。

【0055】ガスバリア性樹脂フィルム of 積層に際しては、いずれの場合においても前述のように積層ポリオレフィン発泡シート50のガスバリア性樹脂フィルム36との積層面、ガスバリア性樹脂フィルム36面の少なくとも一方、好ましくは積層ポリオレフィン発泡シート50の表面を予熱することは密着性改善の観点より好適な態様である。

【0056】発泡倍率を高めるために、ダイより押し出されたシートないしチューブを真空チャンパーを通過させてさらに発泡をすすめることも好適な態様である。

【0057】

【実施例】以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

〔実施例〕

（発泡層構成材料）発泡層構成材料は、2段階重合法によるポリプロピレンを使用した。以下にその重合方法を説明する。

【0058】（1）固体触媒の合成
 攪拌機付きの200Lステンレス製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン80L、テトラブトキシチタン6.55モル、フタル酸ジイソブチル2.8モル、およびテトラエトキシシラン98.9モルを投入し均一溶液とした。次に濃度2.1モル/Lのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液51Lを、反応容器内の温度を5℃に保ちながら5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに1時間攪拌した後室温で固液分離し、トルエン70Lで3回洗浄を繰り返した。次いで、スラリー濃度が0.6kg/Lになるようにトルエンを加えた後、n-ブチルエーテル8.9モルと四塩化チタン274モルの混合液を加えた後、更にフタル酸クロライドを20.8モル加え110℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃でトルエンで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、フタル酸ジイソブチル3.13モル、n-ジブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、95℃でトルエン90Lで2回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、n-ジブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った。次いで、スラリー濃度を0.6kg/Lに調整した後、n-ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90Lで3回洗浄を行った後、さらに

ヘキサン90Lで3回洗浄した後減圧乾燥して固体触媒成分11.0kgを得た。

【0059】固体触媒成分はチタン原子1.9重量%、マグネシウム原子20重量%、フタル酸エステル8.6重量%、エトキシ基0.05重量%、ブトキシ基0.21重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【0060】（2）固体触媒成分の予備活性化
 内容積3Lのステンレス製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理したn-ヘキサン1.5L、トリエチルアルミニウム37.5ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン3.75ミリモル、上記固体触媒成分15gを添加し、槽内温度を5～15℃に保ちながらプロピレン15gを30分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【0061】（3）プロピレン系重合体の重合
 第1段階

SUS製の内容積300Lの第1重合槽において、重合温度60℃、重合圧力27kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給しながら、トリエチルアルミニウム1.3ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン0.13ミリモル/hおよび予備活性化された固体触媒成分0.51g/hを連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.0kg/hの重合体が得られた。この時の重合体生成量は触媒1g当たり3920gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、固有粘度は7.7dL/gであった。得られた重合体は失活することなく第2重合槽に連続的に移送した。

【0062】第2段階

内容積の1m³の攪拌機付き流動床反応器（第2重合槽）において、重合温度80℃、重合圧力18kg/cm²G、気相部の水素濃度8vol%を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第1重合槽より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム60ミリモル/h、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン6ミリモル/hを供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより18.2kg/hの重合体が得られた。この重合体の固有粘度は1.9dL/gであった。

【0063】以上の結果から第2段階重合時の重合体生成量は触媒1gあたり31760gであり、第1重合槽と第2重合槽の重合重量比は11:89であり、第2段階の重合反応にて形成される部分の重合体の固有粘度は1.2dL/gと求められた。

【0064】（4）重合体のペレット化

上記2段階反応により得られた重合体粉末100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、商品名イルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.05重量部、商品名スミライザー

(8)

BHT（住友化学工業社製）0.2重量部を加えて混合し、230℃で熔融混練し、MFRが12のペレットを得た。

【0065】（非発泡層構成材料）非発泡層構成材料としては、モンテル社製の長鎖分岐を有するポリプロピレンPF814（融点159.0℃ 結晶化温度 130.1℃ MI2.2g/10分）を使用した。

【0066】（ガスバリア性樹脂層構成材料）エチレン含有量44モル%、ケン化度98%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（（株）クラレ製EP-E105A：MFR=5.5g/10分）をガスバリア性樹脂層、ポリプロピレン（住友化学社製ポリプロピレンFL8115：MFR=7g/10分）を最外層、酸変性ポリプロピレン（三井石油化学(株) アドマーQF551：MFR=5.7g/10分）を接着層とし、厚み構成が（接着層/バリア層/接着層/最外層=10/30/10/50（単位：μm））となる様にフィルム状に共押出し、前記共押出したフィルムの25cm²の範囲で測定した厚み分布Tmax/Tminが1.0となるガスバリア性樹脂フィルムを作製し、積層発泡体の作製に供した。

【0067】〔比較例〕発泡層構成材料、非発泡層構成材料は実施例と同じ材料を使用した。ガスバリア性樹脂層を構成する材料も実施例と同じであるが、フィルムは25cm²範囲で測定した厚み分布Tmax/Tmin=1.3であった。

【0068】〔押出发泡試験〕50mmΦ2軸押出機（3）と32mmΦ単軸押出機（5）に90mmΦサー

キュラーダイス（7）を取り付けた装置を使用した。発泡層に用いたプロピレン系重合体100重量部に対して1重量部の核剤（ペイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製 ハイドロセロール）をブレンドした原料を押出機（3）のホッパーに投入し、熔融が進んだ位置から炭酸ガス1重量部を注入し、原料と炭酸ガスを十分混練溶解しダイス（7）に送り込んだ。上記の発泡層となる熔融混合物と押出機（5）により送り込まれる非発泡層となる熔融樹脂をダイ内で積層後押し、直後に設置されたマンドレル（9）に沿って冷却および拡大（ブローアップ）される。後にこの円筒状発泡シートにカッターで2箇所のスリットを入れ、等幅の2条で平板状シートとし、この間にバリア性樹脂フィルムを供給し、引取りローラー（11）にて圧着・積層すると共に巻き取った。

【0069】〔真空成形〕得られた多層ポリオレフィン発泡シートを遠赤外ヒーターにて発泡体の表面温度が130℃～160℃になるように設定し、円柱状の雌型金型を用いて真空成形を行った。

【0070】〔外観評価〕真空成形品の全表面積に対して、窪み、厚みむら等の外観不良が認められる面積の割合

（成形品外観不良面積/成形品全面積）を求めた。この比の値が高いものほど外観が不良であり、値が低いほど外観が良好である。実施例、比較例の結果を表1に示した。

【0071】

【表1】

	実施例	比較例
多層ポリプロピレン発泡シート厚み	1 mm	1 mm
非発泡層の厚み	70 μm	70 μm
非発泡層の発泡倍率	1.0倍	1.0倍
ガスバリア性樹脂層厚み分布	1.0	1.3
発泡層の発泡倍率	4倍	4倍
外観総合評価	0.01	0.5

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置と積層発泡体の製造の形態の例を示した図

【図2】本発明の積層発泡体の製造装置において好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図

【図3】本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置と

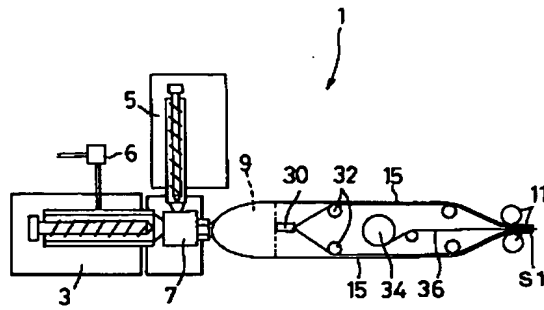
積層発泡体の製造の形態の別の例を示した図

【図4】本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置と積層発泡体の製造の形態の別の例を示した図

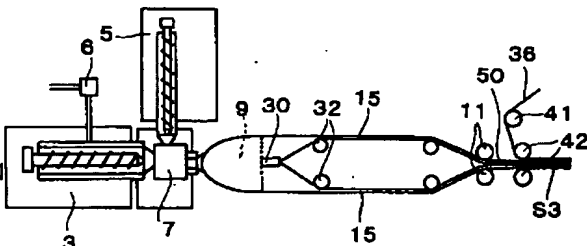
【図5】本発明の積層発泡体の製造に好適な製造装置と積層発泡体の製造の形態の別の例を示した図

(9)

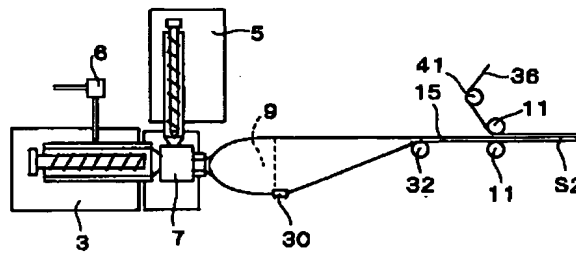
【図1】



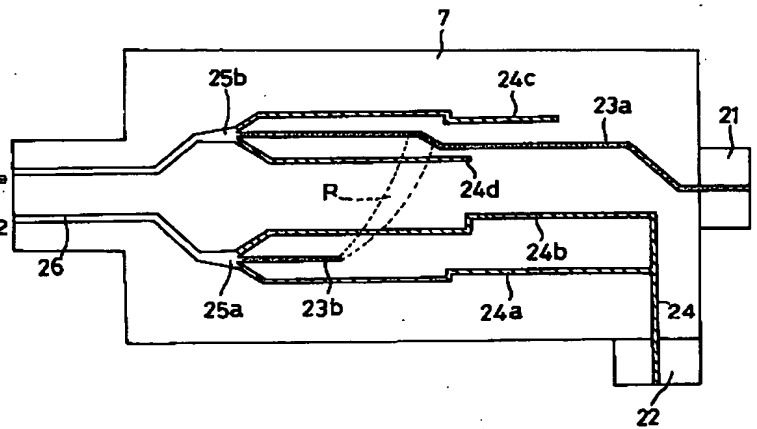
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

